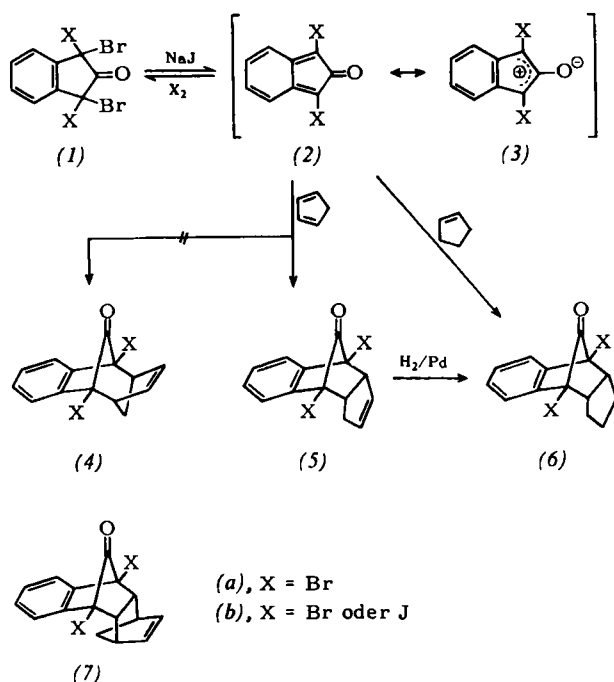


- [3] R. Huisgen, W. Scheer, H. Mäder u. E. Brunn, *Angew. Chem.* 81, 619 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 8 (1969).
 [4] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 742, 754 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 633, 645 (1963); *J. org. Chemistry* 33, 2291 (1968).
 [5] R. Huisgen u. H. Gotthardt, *Chem. Ber.* 101, 1059 (1968).
 [6] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen.
 [7] A. Mustafa, S. M. A. D. Zayed u. S. Khattab, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 145 (1956).
 [8] S. J. Davis u. C. S. Rondstedt Jr., *Chem. and Ind.* 1956, 845.
 [9] W. J. Awad, S. M. A. R. Omran u. F. Nagieb, *Tetrahedron* 19, 1591 (1963).
 [10] Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions: R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965).
 [11] S. Oida u. E. Ohki, *Chem. pharmac. Bull. (Tokyo)* 16, 764 (1968).

Zur Reaktivität der 1,3-Dihalogen-isoindenone

Von K. Blatt und R. W. Hoffmann^[*]

Isoindenone (2) sind als gekreuzt-konjugierte 10 π -Elektronensysteme von Interesse, deren Reaktivität auch von einer „Oxyallyl“-Grenzstruktur (3)^[1] her bestimmt sein kann. Durch Behandlung von (1a) mit NaJ in Aceton lassen sich Isoindenone (2) freisetzen^[2] und in situ durch Cycloadditionen an Olefine abfangen^[3]. Bei der Enthaloogenierung von (1a) mit Zn in DMF werden geringere Addukt-Ausbeuten erhalten.



Aufschlußreich für die Reaktivität von (2) ist die Addition an Cyclopentadien: Reagiert (2) als Dien, sollte (5) entstehen; reagiert (2) als Oxyallyl, sollte man (4) erhalten^[4]. Es wird das Addukt (5) gewonnen, wie die Hydrierung zu

(6) zeigt. Daraus folgt – sofern die Cycloaddition irreversibel ist – daß sich (2) wie ein Cyclopentadienon und nicht wie ein Oxyallyl-Derivat verhält.

Bei der Freisetzung von (2) aus (1a) mit NaJ erhält man aufgrund eines konkurrierenden Brom-Jod-Austauschs jodhaltige Cycloaddukte. Da die Addukte gegenüber Jodid stabil sind, könnte der Austausch von Brom gegen Jod z. B. durch Addition von Jod oder von Jodbromid an (2) unter Bildung von (1b) eintreten^[5]. Dieser Brom-Jod-Austausch sollte unter Standardbedingungen mit konstanter Geschwindigkeit verlaufen. Das Ausmaß des beobachteten Jod-Einbaus in die Addukte hängt dann von der relativen Geschwindigkeit der irreversiblen Diels-Alder-Addition ab. Damit folgt aus der Größe des Jod-Gehalts der Addukte, daß die Geschwindigkeit der Addition von (2) an Olefine in folgender Reihenfolge abnimmt, der auch die Addukt-Ausbeuten folgen: Norbornadien > Cyclopentadien > Cyclopenten > Norbornen > 2,3-Dihydropyran (s. Tabelle).

Eingegangen am 16. Juni 1968 [Z 32]

[*] Dr. K. Blatt und Doz. Dr. R. W. Hoffmann

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] R. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1475 (1968).

[2] J. M. Holland u. D. W. Jones, *Chem. Commun.* 1969, 587, haben ebenfalls Isoindenone auf diesem und auf anderen Wegen erzeugt.

[3] In gleicher Weise läßt sich 1,3-Diphenyl-isoindenon freisetzen und in 67-proz. Ausbeute an Norbornadien addieren.

[4] A. W. Fort, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4979 (1962); H. G. Richey, J. M. Richey Jr. u. D. C. Clagett, *ibid.* 86, 3907 (1964); R. C. Cookson, M. J. Nye u. G. Subrahmanyam, *J. chem. Soc. (London) C* 1967, 473; dort weitere Lit.

[5] Eine Diskussion alternativer, aber gleichwertiger Mechanismen s. K. Blatt, Dissertation, Universität Heidelberg, Februar 1969, S. 48.

Addition von Säurechloriden an die C \equiv N-Bindung von Cyansäureestern

Von E. Grigat^[*]

Cyansäureester (1) zeigen wegen der ausgeprägten Elektrophilie ihrer N \equiv C-O-Gruppe nur geringe Neigung, elektrophile Agentien an das Stickstoffatom zu addieren^[1]. Versuche zur Umsetzung mit Acylierungsmitteln scheiterten meist daran, daß die Cyansäureester durch geringe Mengen freier Säure^[2] oder zugesetzte Katalysatoren^[3] trimerisieren und somit der Reaktion entzogen werden.

Die einzige erfolgreiche Umsetzung mit einem Säurechlorid ergab in Gegenwart von SbCl₅ aus Benzoylchlorid und 2 mol (1) in zwei speziellen Fällen 4,6-Bis(aryloxy)-3,5-diazapyryliumhexachloroantimonat^[3]. Die Isolierung eines 1:1-Additionsproduktes (2) gelang dabei nicht. Die Addition eines Acylchlorides an die Nitrilgruppe der Cyanate war bisher nur mit den Halogenid-Salzen der N,N-dialkylierten Imidsäurechloride möglich^[4,5].

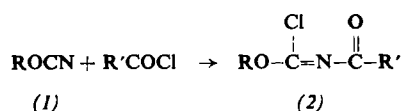
Wir fanden nun, daß beim Erhitzen reiner Säurechloride mit Cyansäureestern in inerten Lösungsmitteln (aliphatische Säurechloride: 20–120 °C, aromatische Säurechloride: bis 220 °C, auch ohne Lösungsmittel) neben unerwartet geringen Mengen des Trimerisats von (1) die neuen N-Acyl-imino-

Addukt mit	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (cm ⁻¹)	Bemerkungen zur Struktur	Halogen-Gehalt (%)		
					2 Br	BrJ	2 J
Norbornadien (7)	55	130–131	1810	Ein-Protonen-Signal bei $\tau = 10.7$ [a, b]	100	—	—
Cyclopentadien (5)	67	137–139	1805		95	5	—
Cyclopenten (6)	63	101–102	1800	Ein-Protonen-Signal bei $\tau = 9.4$ –9.9	80	20	—
Norbornen	19	174–176	1810	Ein-Protonen-Signal bei $\tau = 10.6$ [a]	32	65	3
2,3-Dihydropyran	8	140–141	1810	exo/endo-Isomerengemisch	—	< 1	> 99

[a] Lage des Signals bleibt nach Reduktion der Carbonylgruppe mit NaBH₄ erhalten.

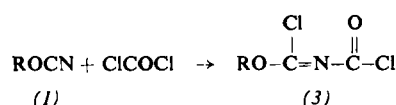
[b] Pyrolyse bei 220 °C ergibt 60% 1,4-Dibromnaphthalin.

kohlensäureesterhalogenide (2) in Ausbeuten zwischen 45 und 90% entstehen^[6]. Die Verbindungen (2) sind überraschend stabil, größtenteils sogar destillierbar. Ihr Halogenatom ist leicht gegen Nucleophile austauschbar.

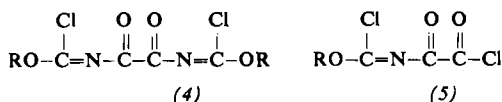


R	R'	Kp (°C/ Torr)	Fp (°C)	(3) Kp (°C/ Torr)	(4) Fp (°C)	(5) Fp (°C)
C ₆ H ₅	CH ₃	71/0.15		66/0.18	103–104	96–99
CCl ₃ –CH ₂	CH ₂ Cl	97/0.3		76–78/0.5		
p-Cl–C ₆ H ₄	CHCl ₂		47	104/0.7	136–137	44–46
C ₆ H ₅	CCl ₃	108/0.4				
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	138/0.3	74–76			
p-CH ₃ –C ₆ H ₄	2,5-Cl ₂ –C ₆ H ₃	169/0.3	68–69	81–82/0.18		
α-Naphthyl					145–146 (Zers.)	66–68

Schon bei 0 bis 20°C addiert sich Phosgen glatt an (1) zu N-Chlorformyl-iminokohlensäureesterhalogeniden (3)^[7].



Das Halogenatom an der Formylgruppe ist reaktiver als das andere; die Chloratome lassen sich nacheinander gegen Nucleophile austauschen. (1) mit halbmolaren Mengen Oxalylchlorid umgesetzt ergibt einheitlich N,N'-Bis(alkoxy- oder aryloxychloromethylen)oxamid (4), während mit überschüssigem Oxalylchlorid nur (5) erhalten wird^[8,9].



Die Halogenatome in (4) und (5) sind ähnlich reaktiv wie die in (2) und (3).

Gleichartige Umsetzungen gelangen auch mit Cyanamiden anstelle von Cyansäureestern und Oxalsäurehalbestern (halbthioester, halbamid)halogeniden, (Thio-)Kohlensäureesterhalogeniden, Trichlormethylsulfenylchlorid und Chlorcarbonylsulfenylchlorid anstelle von Säurechloriden.

Arbeitsvorschrift:

23.8 g (0.2 mol) Phenylcyanat werden langsam einer Lösung von 29.4 g (0.2 mol) Dichloracetylchlorid in 100 ml Toluol zuge tropft. Die exotherme Reaktion ist nach einstündigem Rühren bei Rückflußtemperatur (116°C) beendet. Man trennt wenig ausgefallenes Triphenylcyanurat (0.9 g) ab und engt die Lösung im Wasserstrahlvakuum ein. Nach Destillation des für Folgeumsetzungen hinreichend reinen Rohproduktes (50 g) werden 38 g (72% Ausb.) der Verbindung (2) mit R = C₆H₅ und R' = CHCl₂ vom Kp 99°C/0.2 Torr erhalten.

Eingegangen am 16. Juni 1969 [Z 34]

[*] Dr. E. Grigat

Wissenschaftliches Laboratorium der Zwischenprodukten-
abteilung der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

[1] a) Übersichten: E. Grigat u. R. Pütter, Angew. Chem. 79, 219 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 206 (1967); b) D. Martin, Z. Chem. 7, 123 (1967).

[2] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 98, 1359 (1965).

[3] D. Martin u. A. Weise, Chem. Ber. 100, 3736 (1967).

[4] Siehe [1a], S. 231 bzw. S. 218.

[5] E. J. Zirner, Grigat u. R. Pütter, DBP 1293753 (18. Februar 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

[6] E. Grigat u. R. Pütter, Dtsch. Pat.-Anm. P 1768678.1 (15. Juni 1968), Farbenfabriken Bayer AG.

[7] E. Grigat u. R. Pütter, Dtsch. Pat.-Anm. P 1668108.6 (9. März 1968), Farbenfabriken Bayer AG.

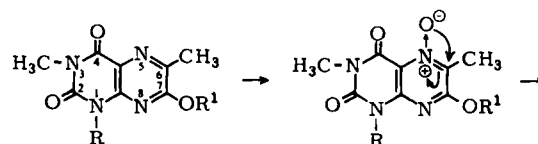
[8] E. Grigat u. R. Pütter, Dtsch. Pat.-Anm. P 1905562.0 (5. Februar 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

[9] E. Grigat u. R. Pütter, Dtsch. Pat.-Anm. P 1928130.2 (3. Juni 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

Eine neue Pteridin→Purin-Umwandlung

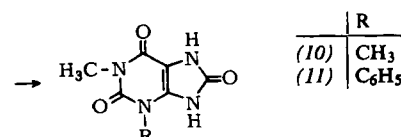
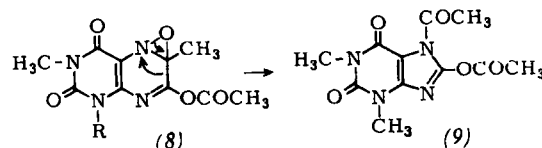
Von W. Hutzenlaub, G. B. Barlin und W. Pfeleiderer^[*]

Während die Umwandlung von Purinen in Pteridine auf chemischem Wege^[1,2] schon mehrfach beschrieben wurde und eine derartige Ringerweiterung bei der Biosynthese der Pteridine^[3] eine entscheidende Rolle spielt, ist die umgekehrte Reaktion, die Ringkontraktion vom Pyrazin- zum Imidazol- Kern, bisher nur bei einer enzymatischen Reaktion mit Hilfe des Organismus *Alcaligenes faecalis* beobachtet worden^[4,5]. Wir haben nun gefunden, daß die durch H₂O₂-Oxidation aus 7-Hydroxy-1,3,6-trimethyl-2,4-dioxotetrahydropteridin (1) bzw. dem 3,6-Dimethyl-1-phenyl-Derivat (2) entstehenden 5-Oxide (4) bzw. (5) beim Kochen mit Acetanhydrid nicht unter Boekelheide-Umlagerung in die 6-Acetoxy-methyl-Derivate übergehen, sondern vielmehr unter Ringverengung zur 1,3-Dimethyl- (10) bzw. 1-Methyl-3-phenylharnsäure (11) reagieren.



	R	R'
(1)	CH ₃	H
(2)	C ₆ H ₅	H
(3)	CH ₃	CH ₃

	R	R'
(4)	CH ₃	H
(5)	C ₆ H ₅	H
(6)	CH ₃	CH ₃
(7)	CH ₃	COCH ₃



Zur Klärung des Verlaufs dieser Ringkontraktion wurde zunächst versucht, das 1,3,6-Trimethyl-7-methoxy-2,4-dioxotetrahydropteridin-5-oxid (6) mit Acetanhydrid in gleicher